

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148383

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	1 0 1	7148-4F		
B 0 1 D 71/68		8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-58258	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)3月16日	(72)発明者	竹端 幸治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-256717	(72)発明者	高橋 洋 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(32)優先日	平3(1991)10月3日	(72)発明者	加茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 ポリスルホン系多孔質膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリスルホン系重合体からなり、孔径、緻密層の厚み、透気度を示すガーレー値、空孔率 ϕ が特定の数値を満足するポリスルホン系多孔質膜であり、特に電池用セパレータとしての適性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスルホン系重合体からなり、平均孔径圧力からの換算孔径 d 、緻密層の厚み D 、透気度を示すガーレー値 A 、空孔率 ϕ が次式を満足するポリスルホン系多孔質膜。

$$d \leq 0.5 \quad (\mu\text{m}) \quad \cdots (1)$$

$$20 \leq D \quad (\mu\text{m}) \quad \cdots (2)$$

$$A \leq 100 \quad (\text{sec}/50\text{cc}) \quad \cdots (3)$$

$$40 \leq \phi \leq 95 \quad (\text{体積}\%) \quad \cdots (4)$$

【請求項2】 緻密層の厚み D が $D \geq 60$ (μm)であることを特徴とする請求項1のポリスルホン系多孔質膜。

【請求項3】 ポリスルホン系重合体を5～15重量% γ -ブチロラクトンに溶解後、水を主成分とする凝固浴中で製膜することを特徴とするポリスルホン系多孔質膜の製造方法。

【請求項4】 ポリスルホン系重合体をスルホランに溶解後、水を主成分とする凝固浴中で製膜することを特徴とするポリスルホン系多孔質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

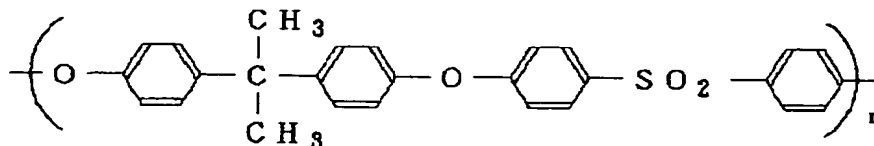
【産業上の利用分野】 本発明は、濾過膜、電池用セパレータ、徐放性担体、特に好適な耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐薬品性に優れた新規なポリスルホン系多孔質膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりポリスルホン樹脂とノニオン界面活性剤を親水性有機溶剤に溶解した重合体溶液を、水等の非溶剤中に浸漬してノニオン活性剤で処理されたポリスルホン樹脂の微孔性膜を再生してアルカリ電池用セパレータを製造することが特開平2-276153号公報に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記の方法によって得られるアルカリ電池用セパレータは、電池用セパレータとしてのセパレータフィルムの界面抵抗は小さい。しかしながらアルカリ電池、特にニッケル-亜鉛電池等の樹



本発明の多孔質膜は、網目状の空隙が三次元的に、相互に連通した構造を有している。

【0009】 本発明において平均孔径圧力からの換算孔径 d が、 $0.5 \mu\text{m}$ を超える場合は、バッテリーセパレータとして用いたときにデンドライトの阻止が充分でなくなるという問題があり好ましくない。 d は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好

枝状電析（デンドライト）が発生する系のセパレータとして用いた場合は、緻密層（微細孔層）厚み D が $20 \mu\text{m}$ より薄いためにデンドライト発生抑制が充分ではなく、サイクル寿命が数百回と短く、実用上電池寿命が短いという問題があった。

【0004】 デンドライトの発生を抑えるためには、多孔質膜の孔径を小さくし、あるいは膜厚を厚くすることが望ましいと考えられるが、そうすると逆に膜の抵抗が増大し、イオンの伝導度やガスの移動度が低下してしまうため、この両者を満足する高性能セパレータの出現が期待されている。

【0005】 本発明者等は、これらの問題点を解決せんと鋭意検討した結果、新規なポリスルホン系多孔質膜及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、ポリスルホン系重合体からなり、平均孔径圧力からの換算孔径 d 、緻密層の厚み D 、透気度を示すガーレー値 A 、空孔率 ϕ が次式を満足するポリスルホン系多孔質膜にある。

$$d \leq 0.5 \quad (\mu\text{m}) \quad \cdots (1)$$

$$20 \leq D \quad (\mu\text{m}) \quad \cdots (2)$$

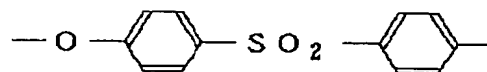
$$A \leq 100 \quad (\text{sec}/50\text{cc}) \quad \cdots (3)$$

$$40 \leq \phi \leq 95 \quad (\text{体積}\%) \quad \cdots (4)$$

【0007】 更に、ポリスルホン系重合体を5～15重量% γ -ブチロラクトン又はスルホランに溶解後、水を主成分とする凝固浴中で製膜してポリスルホン系多孔質膜を製造することにある。

【0008】 本発明のポリスルホン系重合体は、繰返し単位構造の中に

【化1】



を持つものであれば使用可能であり、中でも下記一般式で表されるものが好適に用いられる。

【化2】

ましい。

【0010】 本発明において緻密層（微細孔層）とは、三次元網目構造が連続的に形成された層のうち、網目の空隙についてこれを円に近似した場合の換算直径を D_0 として $0.1 \mu\text{m}$ の単位で求めた際、 D_0 が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である部分が少なくとも一方の膜表面から内部に連続的に形成された層をいう。

【0011】 緻密層（微細孔層）の厚み D が $20 \mu\text{m}$ 未

満の場合は、バッテリーセパレータとして用いたときにデンドライトの阻止が充分でなく、電池寿命の一つの指標であるサイクル寿命が実用上不十分であるという問題があり好ましくない。

【0012】Dは20 μ m以上であることが好ましく、60 μ m以上であることがより好ましく、100 μ m以上であることが特に好ましい。

【0013】膜の構造としては、全体が緻密層（微細孔層）のもの又は機械的強度の保持、電解液の保液能などを満足させるために、緻密層（微細孔層）に隣接した孔径の大きな部分（支持層）とからなるものでもよい。

【0014】全体の膜厚が厚くなれば、ガーレー値Aの値が増加するという問題があるものの、緻密層（微細孔層）の厚みDより厚く、100sec/50cc以下の条件を満足する膜厚であれば良い。

【0015】本発明のガーレー値Aは膜の平均孔径圧力からの換算孔径d、緻密層（微細孔層）厚みD、空孔率 ϕ 等に依存する。ガーレー値Aが100sec/50ccより大きいと膜中の物質移動の際の抵抗が大きいため好ましくない。

【0016】本発明の空孔率 ϕ は多孔質膜の見かけの体積に占める空孔体積の割合を、百分率で表したものである。

【0017】本発明の空孔率 ϕ は40～95体積%であり、40体積%より小さいと種々の物質移動の際に抵抗が著しく大きいため好ましくなく、95体積%より大きいと機械的強度が極端に低下するため好ましくない。より好ましい空孔率は通常60～80容積%程度である。

【0018】以下、本発明のポリスルホン系多孔質膜の製造方法を説明する。まずポリスルホン系重合体を溶媒に溶解して重合体溶液を調整する。この場合のポリスルホン系重合体の良溶媒としては、凝固浴に浸漬した場合に凝固液と置換されるもの、すなわち凝固液と相溶性のある極性溶媒を使用することが好ましい。

【0019】例えば、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、モルホリン、 γ -ブチロラクトン、スルホランが挙げられるが、本発明の多孔質膜を得る場合は、 γ -ブチロラクトンがより好ましく、スルホランが特に好ましい。

【0020】又本発明の構造を維持する範囲内であれば、重合体溶液に第3成分を適宜加えてもよい。重合体溶液のポリスルホン系重合体濃度は5～15重量%が好適であり、15重量%を超えると得られる多孔質膜中の物質移動の抵抗が実用的な意味を持たない程大きくなり、また5重量%未満の濃度では、十分な機械的強度を持った多孔質膜が得られない。

【0021】凝固浴の組成としては、水、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール

類、エーテル、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、グリセリン等のグリセロール類などポリマーを溶解しないものなら何でも用いることができるが、本発明の多孔質膜を得る場合の凝固浴は水がより好ましく、水とグリセリンを混合したものが、特に好ましい。又本発明の凝固の作用を阻害しない範囲であれば、第3成分を適宜加えてもよい。

【0022】本発明の多孔質膜は単独で用いても、複数枚積層して用いてもよい。また、不織布やフィルム等他の多孔質体を支持層あるいは活性層として積層してもよい。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0024】「平均孔径圧力からの換算孔径d」はASTM F316に記載されているエアフロー法によって測定したものであり、膜面を貫通した流路のうちの最小孔径の平均値を与えるものである。具体的には直径2.5mmに打ち抜いた多孔質膜をミネラルオイルに5分間浸漬し、次いでメンブランフィルターホルダーに組み込み、多孔質膜の片側に20℃の清浄空気を毎分1kg/cm²で直線的に圧力を増加させながら加圧供給して、多孔質膜の反対側にエアが透過しはじめ、その後エア透過量が増加してミネラルオイルに浸漬しない状態でのエア透過量の1/2に達した時の差圧を平均孔径圧力とした。

【0025】そして次式から平均孔径dを得た。

【数1】

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{\Delta P}$$

ただし γ は液体の表面張力（ミネラルオイルでは34dyne/cm）、 θ は接触角、 ΔP は平均孔径圧力であり、 $\cos \theta = 1$ とした。

【0026】「緻密層の厚みD」は、走査型電子顕微鏡により観察測定することにより求めた。

【0027】「透気度を示すガーレー値A」は、JIS P8117に記載されている透気度試験法によって測定される値であって、直径4.7mmに打ち抜いた多孔質膜を透気度試験器（B型）に組み込み、面積64.5mm²を空気50ccが通過する時間（sec）を測定することによって求めた。

【0028】「空孔率」は水銀ポロシメータ法によって測定した。「電池のサイクル寿命」の測定は次の方法によった。公知の水酸化ニッケルを活物質とする焼結式ニッケルの正極と亜鉛を活物質とする亜鉛負極との間に、多孔質膜を配してアルカリ亜鉛電池を作製した。尚電解液としては9規定の水酸化カリウム溶液に1モル濃度の酸化亜鉛粉末を加えたものを用いた。

【0029】アルカリ亜鉛電池のサイクル寿命の測定

は、上述の蓄電池を0.17℃で4時間充電した後、0.3℃で放電し、電池電圧が1.3Vに達した時点で放電を停止するという充放電条件の下で連続サイクル試験を行い、放電容量が初期容量の75%に達した時点でのサイクル数で示した。「部」は「重量部」を示す。

【0030】実施例1

ポリスルホン重合体（日産化学工業（株）社製、Ude I P-3500）7部をγ-ブチロラクトン93部に溶解することによって重合体溶液を調整し、続いてフィルム作製用アプリケーションタを用いてガラス板上に厚み180μmに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。

【0031】次いで凝固浴中の25℃の水に300秒間浸漬して重合体を凝固させた。次に80℃の温水に浸漬し洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して多孔質膜を得た。物性を表1に示した。

【0032】実施例2～8

ポリスルホン重合体とγ-ブチロラクトンの組成比を〔8/92〕（実施例2）、〔9/91〕（実施例3）、〔10/90〕（実施例4）、〔11/89〕（実施例5）、〔12/88〕（実施例6）、〔13/87〕（実施例7）、〔14/86〕（実施例8）としたことを除き、実施例1と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0033】実施例9～11

凝固浴中の水温を〔0℃〕（実施例9）、〔60℃〕（実施例10）、〔90℃〕（実施例11）としたことを除き、実施例4と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0034】実施例12

ポリスルホン重合体（日産化学工業（株）社製、Ude I P-3500）8部をスルホラン92部に溶解することによって重合体溶液を調整し、続いてフィルム作製用アプリケーションタを用いてガラス板上に厚み250μmに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。

【0035】次いで凝固浴中の25℃の水に300秒間浸漬して重合体を凝固させた。次に80℃の温水に浸漬し洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して多孔質膜を得た。物性を表1に示した。

【0036】実施例13～14

ポリスルホン重合体とスルホランの組成比を〔10/90〕（実施例13）、〔12/88〕（実施例14）としたことを除き、実施例12と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0037】実施例15

ポリスルホン重合体（日産化学工業（株）社製、Ude I P-3500）10部をスルホラン90部に溶解することによって重合体溶液を調整し、続いてフィルム作製用アプリケーションタを用いてガラス板上に厚み250μm

に流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。

【0038】次いで凝固浴中の25℃の水／グリセリン（75部／25部）に300秒間浸漬して重合体を凝固させた。次に80℃の温水に浸漬し洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して多孔質膜を得た。物性を表1に示した。

【0039】実施例16～19

ポリスルホン重合体とスルホランの組成比を〔12/88〕（実施例16）、〔13/87〕（実施例17）、
10 〔14/86〕（実施例18）、〔15/85〕（実施例19）としたことを除き、実施例15と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0040】実施例1～19の膜は本発明が特定する式（1）、（2）、（3）、（4）を経て満たしておりサイクル寿命も1000回以上と実用上充分なものであった。

【0041】比較例1

ポリスルホン重合体10部を、ジオキサン90部に溶解することによって重合体溶液を調整し、続いてフィルム
20 作製用アプリケーションタを用いてガラス板上に厚み300μmに流延し、重合体溶液の薄膜状物を形成させた。次いで凝固浴中の25℃の水に300秒間浸漬して重合体を形成させた。

【0042】次に80℃の温水に浸漬し、洗浄することにより残存溶媒等を除去した後、60℃で1時間熱風乾燥して多孔質膜を得た。物性を表1に示した。得られた膜は、ガーレー値Aが高く、膜の抵抗が大きいためにイオンの伝導度やガスの移動度が低く、電池としての実用的な性能が発現されなかった。

30 【0043】比較例2～5

溶媒を〔ジメチルホルムアミド〕（比較例2）、〔ジメチルアセトアミド〕（比較例3）、〔n-メチル-2-ピロリドン〕（比較例4）、〔モルホリン〕（比較例5）としたことを除き、比較例1と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。得られた膜は、緻密層（微細孔層）厚みDが20μm未満であり、サイクル寿命が230回未満と実用上不十分なものであった。

【0044】比較例6

40 ポリスルホン重合体とγ-ブチロラクトンの組成比を〔16/84〕としたことを除き、実施例1と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。得られた膜は、比較例1と同様にガーレー値が高く、電池としての実用的な性能が発現されなかった。

【0045】比較例7

重合体溶液の組成を、ポリスルホン重合体／ジメチルホルムアミド／ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（和光純薬社製）（15/82/3重量比）としたことを除き、実施例1と全く同様にして、
50 多孔質膜を製造した。物性を表1に示した。

【0046】比較例8～11

ポリオキシエチレン(20)ソルビタンラウレート、
〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエー
ト〕(比較例8)、〔ポリオキシエチレン(20)ソル
ビタンパルミテート〕(比較例9)、〔ポリオキシエチ
レン(20)ソルビタンモノステアレート〕(比較例1
0)、〔ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオ
レエート〕(比較例11)としたことを除き、比較例7
と全く同様にして多孔質膜を製造した。物性を表1に示

した。

【0047】比較例7～10の膜は、緻密層(微細孔
層)厚みDが総て20 μ m未満であり、サイクル寿命が
300回未満と実用上不十分なものであった。比較例1
1の膜はガーレー値Aが高く、電池としての実用的な性
能が発現されなかった。

【0048】

【表1】

	膜圧 (μm)	平均孔径の 圧力から算出 (μm) d	緻密層 厚み D (μm)	ガーレー値 A (sec/50cc)	空孔率 ϕ (%)	サイクル寿命 (サイクル)
実施例 1	45	0.29	40	3.1	73	>2000
実施例 2	22	0.19	20	3.9	61	1000
実施例 3	28	0.16	26	5.8	64	1300
実施例 4	26	0.11	24	7.1	63	1200
実施例 5	59	0.08	55	11	71	>2000
実施例 6	48	0.06	45	16	66	>2000
実施例 7	59	≤ 0.06	55	21	64	>2000
実施例 8	37	≤ 0.06	34	26	64	1700
実施例 9	31	0.13	29	8.3	65	1500
実施例 10	34	0.14	32	5.9	72	1600
実施例 11	40	0.17	37	18	69	1900
実施例 12	92	0.07	92	22	82	>2500
実施例 13	88	0.14	88	15	76	>2500
実施例 14	74	0.07	74	42	72	>2500
実施例 15	114	0.07	114	14	75	>2500
実施例 16	110	0.07	110	51	71	>2500
実施例 17	102	≤ 0.07	102	57	71	>2500
実施例 18	102	≤ 0.07	102	66	69	>2500
実施例 19	112	0.07	112	32	78	>2500
比較例 1	80	≤ 0.06	2	3100	77	—
比較例 2	102	0.10	12	5.9	83	230
比較例 3	108	0.10	10	4.6	83	190
比較例 4	142	0.09	1	6.0	87	20
比較例 5	148	0.15	1	13	88	20
比較例 6	86	≤ 0.06	80	5200	68	—
比較例 7	76	0.09	4	23	82	75
比較例 8	83	0.09	6	58	83	115
比較例 9	77	0.13	16	20	80	300
比較例 10	72	0.11	8	14	81	150
比較例 11	81	0.11	10	1500	82	—

【0049】

【発明の効果】本発明の多孔質膜は、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性に優れており、電池用セパレータに用いる

場合はデンドライトの発生を効率的に抑制することができる。